

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013069426

WPI Acc No: 2000-241298/ 200021

XRAM Acc No: C00-073718

XRPX Acc No: N00-181406

Toner for developing latent image - contains charge control resin
comprises vinyl copolymer containing sulphite group containing
(meth)acrylamide, with colouring agent and binding resin

Patent Assignee: NIPPON ZEON KK (JAPG)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000056518	A	20000225	JP 98225529	A	19980810	200021 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98225529 A 19980810

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000056518	A	14	G03G-009/097	

Abstract (Basic): JP 2000056518-A

NOVELTY - In the toner including at least a binding resin, a colouring agent and a charge control resin, the charge control resin is a copolymer composed of a vinyl monomer and SO₃X (X=H, alkali metal) group-containing (metha) acrylamide, and a glass transition point (Tg) of the charge control resin is above 30 - 70 deg. C.

DETAILED DESCRIPTION - A monomer composition including at least a polymerizable monomer, the colouring agent and the charge control resin is suspended in a water dispersion medium including a dispersion stabilizer, and polymerized with a polymerization starting agent to obtain the polymerized toner. The monomer composition for core including at least the polymerizable monomer, the colouring agent and the charge control resin is suspended in the water dispersion medium including the dispersion stabilizer, and polymerized with the polymerization starting agent to obtained the colour fine particles for core, and then a monomer for shell and the polymerization starting agent are added and polymerized to obtain the polymerized toner of core-shell structure.

USE - Used in the development of an electrostatic latent image by the electrophotographic process, electrostatic recording process or the like.

Dwg.0/0

Title Terms: TONER; DEVELOP; LATENT; IMAGE; CONTAIN; CHARGE; CONTROL; RESIN
; COMPRISE; VINYL; COPOLYMER; CONTAIN; SULPHITE; GROUP; CONTAIN; METHO;
ACRYLAMIDE; COLOUR; AGENT; BIND; RESIN

Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/097

International Patent Class (Additional): G03G-009/087; G03G-009/09

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-A; A04-D04A1; A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; G0453-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 F70 F93 D58 D60
D61-R F62 1A-R; H0022 H0011; H0033 H0011; P0088

002 018; B9999 B3292-R B3190; B9999 B5618 B5572; ND01; Q9999 Q8639
Q8617 Q8606

<02>

001 018; G0022-R D01 D51 D53; H0000; H0011-R; S9999 S1489 S1478 S1456;
S9999 S1490 S1478 S1456; L9999 L2573 L2506; L9999 L2528 L2506;

L9999 L2675 L2506

002 018; Q9999 Q6791; B9999 B5209 B5185 B4740; ND01; Q9999 Q8639 Q8617
Q8606

003 018; C999 C000-R; C999 C293

004 018; A999 A624-R A566

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-56518

(P2000-56518A)

(43) 公開日 平成12年2月25日 (2000.2.25)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード (参考)

G 0 3 G 9/097

G 0 3 G 9/08

3 4 4

2 H 0 0 5

9/09

3 6 1

9/087

3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平10-225529

(22) 出願日

平成10年8月10日 (1998.8.10)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 丹羽 和

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 増尾 好治郎

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 佐藤 一宏

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【課題】 安全上問題が無く、帯電安定性が優れ、保存性と定着性のバランスがよく、かつ、環境依存性が少ない優れた静電荷像現像用のトナーを提供する

【解決手段】 少なくとも結着樹脂と着色剤及び帯電制御樹脂を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、前記帯電制御樹脂がビニル系単量体と SO_3X ($\text{X}=\text{H}$ 、アルカリ金属) 基含有 (メタ) アクリルアミドとからなる共重合体であって、かつ、前記帯電制御樹脂のガラス転移温度 (T_g) が 30°C 以上 70°C 以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

脂に着色剤、帯電制御樹脂、離型剤等を混合、加熱溶融混練、冷却後、粉碎、分級してトナー化している。この方法においては、結着樹脂のガラス転移温度が低すぎると帯電性の良好なトナーが得られないため、ガラス転移温度は余り低くできない。実際、特開平2-167565号公報の実施例で用いられている帯電制御樹脂のガラス転移温度は82~94℃であった。

【0007】特開平3-15858号公報や特開平3-243954号公報においては、スチレン系単量体とスルホン酸基含有アクリルアミド系化合物との共重合体を帯電制御樹脂として重合法トナーに用いることが提案されている。これらの公報で用いられている帯電制御樹脂に関しても、計算されるガラス転移温度は90℃以上であり、これを用いたトナーでは、現在要求されている130℃を下回る定着温度での十分な定着性は期待できない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、安全上問題が無く、帯電安定性が優れ、保存性と定着性のバランスがよく、かつ、環境依存性が少ない優れた静電荷像現像用のトナーを提供することにある。かかる従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、本発明者らは、静電荷像現像用トナー粒子において、少なくとも結着樹脂と着色剤及び帯電制御樹脂を含有し、前記帯電制御樹脂の組成とガラス転移温度（以下、 T_g ということがある。）を規定することによって、上記目的を達成することができることを見だし、この知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

【0009】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、(1)少なくとも結着樹脂と着色剤及び帯電制御樹脂を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、前記帯電制御樹脂がビニル系単量体と SO_3X ($X=H$ 、アルカリ金属)基含有(メタ)アクリルアミドとからなる共重合体であって、かつ、前記のガラス転移点(T_g)が30℃以上70℃以下であることを特徴とする静電荷像現像用トナーが提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】1. 帯電制御樹脂

本発明において用いられる帯電制御樹脂は、ビニル系単量体と SO_3X ($X=H$ 、アルカリ金属)基含有(メタ)アクリルアミド（以下、スルホン酸アクリルアミドということがある）とからなる共重合体であって、かつ、前記帯電制御樹脂のガラス転移温度(T_g)が30℃以上70℃以下、好ましくは40℃以上60℃以下であり、帯電制御性能を有するものである。本発明において、 T_g は示差走査熱量計(DSC)によって測定される値である。このような帯電制御樹脂は、粉碎法トナー、重合法トナー何れのトナーにも用いることができる。

【0011】(ビニル系単量体)スルホン酸アクリルアミドと共重合されるビニル系単量体の代表例としては、ビニル芳香族炭化水素単量体及び(メタ)アクリレート単量体が挙げられる。

【0012】ビニル芳香族炭化水素単量体は、芳香族炭化水素にビニル基が結合した構造を有する化合物であり、具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、2-プロピルスチレン、3-プロピルスチレン、4-プロピルスチレン、2-イソプロピルスチレン、3-イソプロピルスチレン、4-イソプロピルスチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロスチレン、2-メチル- α -メチルスチレン、3-メチル- α -メチルスチレン、4-メチル- α -メチルスチレン、2-エチル- α -メチルスチレン、3-エチル- α -メチルスチレン、4-エチル- α -メチルスチレン、2-プロピル- α -メチルスチレン、3-プロピル- α -メチルスチレン、4-プロピル- α -メチルスチレン、2-イソプロピル- α -メチルスチレン、3-イソプロピル- α -メチルスチレン、4-イソプロピル- α -メチルスチレン、2-クロロ- α -メチルスチレン、3-クロロ- α -メチルスチレン、4-クロロ- α -メチルスチレン、2,3-ジメチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,6-ジメチルスチレン、2,3-ジエチルスチレン、3,4-ジエチルスチレン、2,4-ジエチルスチレン、2,6-ジエチルスチレン、2-メチル-3-エチルスチレン、2-メチル-4-エチルスチレン、2-クロロ-4-メチルスチレン、2,3-ジメチル- α -メチルスチレン、3,4-ジメチル- α -メチルスチレン、2,4-ジメチル- α -メチルスチレン、2,6-ジメチル- α -メチルスチレン、2,3-ジエチル- α -メチルスチレン、3,4-ジエチル- α -メチルスチレン、2,4-ジエチル- α -メチルスチレン、2,6-ジエチル- α -メチルスチレン、2-エチル-3-メチル- α -メチルスチレン、2-メチル-4-プロピル- α -メチルスチレン、2-クロロ-4-エチル- α -メチルスチレンなどが挙げられる。これらのビニル芳香族炭化水素単量体は、単独であっても、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0013】また、(メタ)アクリレート単量体の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 n -アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸 n -ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ラウリル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタ

クリル酸 n -ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 n -アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸 n -ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ラウリル等のメタクリル酸エステル類、などが挙げられる。これらの(メタ)アクリレート単量体は、単独であっても、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0014】(スルホン酸アクリルアミド) $\text{SO}_3^- \text{X}$ ($\text{X}=\text{H}$ 、アルカリ金属) 基含有(メタ)アクリルアミド、すなわち、スルホン酸基又はスルホン酸塩基含有(メタ)アクリルアミドとしては、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド- n -ブタンスルホン酸、2-アクリルアミド- n -ヘキサンスルホン酸、2-アクリルアミド- n -オクタンスルホン酸、2-アクリルアミド- n -デカンスルホン酸、2-アクリルアミド- n -テトラデカンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-フェニルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2, 2, 4-トリメチルペンタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルフェニルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-(4-クロロフェニル)プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-カルボキシメチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-(2-ピリジン)プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-1-メチルプロパンスルホン酸、3-アクリルアミド-3-メチルブタンスルホン酸、2-メタクリルアミド- n -デカンスルホン酸、4-メタクリルアミドベンゼンスルホン酸等の酸、又はこれらの酸のナトリウム塩、カリウム塩等の金属塩などが挙げられる。これらは、単独で用いても、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0015】(帯電制御樹脂の組成) 本発明において用いられる帯電制御樹脂におけるビニル系単量体とスルホン酸アクリルアミドとの共重合割合は、前者99.9~90重量%、後者0.1~10重量%である。スルホン酸アクリルアミドの割合は、好ましくは0.2~9.0重量%、特に好ましくは0.3~8.0重量%である。この単位が0.1重量%未満では帯電制御能力および顔料分散が十分でなく、10重量%を超えると重合時の単量体組成物液滴の分散安定性が低下して、均一な粒径のトナーが得られなかったり、帯電が高くなりすぎる等の問題が生じる。なお、ビニル系単量体としては、ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリレートとを、重量基準で90/10~60/40の割合で用いることが好ましい。

【0016】(重量平均分子量) 帯電制御樹脂の、テトラヒドロフランを用いたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によって測定されるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、 M_w ということがあ

る)は、2,000~25,000、好ましくは17,000~25,000である。重量平均分子量が大きすぎると、トナー粒子製造時のハンドリングが悪く、液滴の大きさがバラバラになるため均一なトナー粒子が得られない。逆に重量平均分子量が小さすぎると顔料の分散性と帯電性が不十分であり、印字サンプルがかぶるという問題がある。

【0017】(製造方法) 帯電制御樹脂の製造方法は、乳化重合、分散重合、懸濁重合、溶液重合などいずれの方法であってもよいが、目的とする重量平均分子量を得られることから溶液重合が特に好ましい。

【0018】(重合開始剤) 帯電制御樹脂を製造する際に用いられる重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチレート、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノイック酸)などのアゾ化合物; 2, 2'-アゾビス(2-アミジノジプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス(N, N' -ジメチレンイソブチルアミジン)、2, 2'-アゾビス(N, N' -ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロライドなどのジアミン化合物が用いられる。

【0019】また、過酸化物系のラジカル重合開始剤としては、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノジプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス-2-メチル- N -1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサニルカルボニトリル)等のアゾ化合物; メチルエチルパーオキシド、ジセブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジセブチルパーオキシソフタレート等の過酸化物類などを例示することができる。

【0020】アルカリ金属、ブチリチウム、アルカリ金属とナフタレンとの反応物等のアニオン重合の開始剤による溶液重合は、分子量制御が容易なので好ましい。重合開始剤の使用量は、目的とする重量平均分子量に併せて任意に選択することができ、具体的には重合開始剤の使用量は、単量体総重量100重量部に対して、0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部である。

【0021】(重合媒体) 溶液重合等で用いる溶剤、分散剤は、適宜選択することができるが、具体的には炭化水素化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系化合物; n -ヘキサン、シクロヘキ

サン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ノナン、デカン、デカリン、ドデカンなどの飽和炭化水素系有機化合物；が挙げられ、含酸素系有機化合物としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、第二ブチルアルコール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、メチルイソブチルカルビノール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリンなどのヒドロキシル基を有する化合物；プロピルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、イソブチルエーテル、*n*-アミルエーテル、イソアミルエーテル、メチルブチルエーテル、メチルイソブチルエーテル、メチル*n*-アミルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチル*n*-アミルエーテル、エチルイソアミルエーテルなどの脂肪族飽和系エーテル類；

【0022】アリルエーテル、エチルアリルエーテルなどの脂肪族不飽和系エーテル類；アニソール、フェネトール、フェニルエーテル、ベンジルエーテルなどの芳香族エーテル類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのエチレングリコール類；ギ酸、酢酸、無水酢酸、酪酸などの有機酸類；ギ酸ブチル、ギ酸アミル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸第二ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸ブチルシクロヘキシル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸アミル、酪酸ブチル、炭酸ジエチル、シュウ酸ジエチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、リン酸トリエチルなどの有機酸エステル類；メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノンなどのケトン類；1, 4-ジオキサン、イソホロン、フルフラールなどのその他の含酸素有機化合物が挙げられる。

【0023】（重合条件）重合温度および重合時間は、重合法や使用する重合開始剤の種類などにより任意に選択できるが、通常約10～200℃であり、重合時間は0.5～2.0時間程度である。更に、重合に際しては通常知られている添加剤、例えばアミンなどの重合助剤を

併用することもできる。重合後の系から帯電制御樹脂を回収する方法としては、貧溶剤に落とす方法、スチームで溶剤を除去する方法、減圧で除去する方法、加熱溶融で除去する方法、凍結乾燥する方法、高濃度で重合しそのままトナー重合系に添加する方法等が用いられる。

【0024】2. トナー

（製造方法）本発明のトナーは、粉砕法トナーあるいは重合法トナー、いずれであってもよく、重合法トナーはカプセルトナーであってもよい。

【0025】2-1. 粉砕法トナー

粉砕法では、結着樹脂、着色剤、前記帯電制御樹脂、離型剤等の処方配合し、ヘンシェル等の混合機を用いて混合し、配合物を得る。100～200℃に加温した2本ロール、2軸押出機やブスコニーダー等の混練機を用いて、配合物を溶融混練する。混練された配合物は冷却し、粉砕、分級して、目標とする粒径のトナーを得る。その後、必要に応じて外添剤を混合して現像剤にする。

【0026】（結着樹脂）結着樹脂は、スチレン系単量体と（メタ）アクリル系単量体の共重合体やポリエステルが用いられるが、帯電制御樹脂との相溶性からスチレン系単量体と（メタ）アクリル系単量体の共重合体为好ましく用いられる。スチレン系単量体、（メタ）アクリル系単量体の具体例は、それぞれ後述する重合法トナー用重合性単量体の例と同様である。ガラス転移温度は60～70℃、好ましくは61～69℃、さらに好ましくは63～67℃である。T_gが低いと保存性が悪く、T_gが高いと定着性が悪くなる。重量平均分子量は1万～50万、好ましくは2万～45万、更に好ましくは5万～40万である。1万に満たないとオフセット温度が低下し、50万を超過すると定着性が低下する。

【0027】（着色剤）着色剤としては、黒色のカーボンブラックは、一次粒径が20～40nmであるものを用いる。20nmより小さいとカーボンブラックの分散が得られず、かぶりの多いトナーになる。一方、40nmより大きいと、多価芳香族炭化水素化合物の量が多くなって、安全上の問題が起こる。その他の着色剤として、着色剤としては、カーボンブラック、チタンホワイト、ニグロシンベース、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリブルー、オリエントオイルレッド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート等の染料類；コバルト、ニッケル、三酸化鉄、四酸化鉄、酸化鉄マンガ、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；などを挙げることができる。さらに、磁性カラートナー用着色剤としての染料は、C. I. ダイレクトレッド1、C. I. ダイレクトレッド4、C. I. アシッドレッド1、C. I. ベーシックレッド1、C. I. モーダントレッド30、C. I. ダイレクトブルー1、C. I. ダイレクトブルー2、C. I. アシッドブルー9、C. I. アシッドブルー15、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベー

シックブルー5、C. I. モーダントブルー7、C. I.ダイレクトグリーン6、C. I. ベーシックグリーン4、C. I. ベーシックグリーン6等が挙げられる。

【0028】顔料として黄鉛、カドミウムイエロ、ミネラルファーストイエロ、ネーブルイエロ、ネフトールイエロS、ハンザイエロG、パーマネントイエロNCG、タートラジンレーキ、赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ヒラズロンオレンジ、ベンジジンオレンジG、カドミウムレッド、パーマネントレッド4R、ウォッチングレッドカルシウム塩、エオシンレーキ、ブリリアントカーミン3B、マンガニン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フクロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダスレンブルーBC、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエログリーンG等が挙げられ、

【0029】フルカラートナー用マゼンタ着色顔料としては、C. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、41、48、49、50、51、52、53、54、55、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、163、184、185、202、206、207および209、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. バットレッド1、2、10、13、15、23、29および35等が挙げられる。

【0030】マゼンタ染料としては、C. I. ソルベントレッド1、3、8、23、24、25、27、30、49、81、82、83、84、100、109および121、C. I. ディスパースレッド9、C. I. ソルベントバイオレット8、13、14、21および27、C. I. ディスパースバイオレット1などの油溶染料；C. I. ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、15、17、18、22、23、24、27、29、32、34、35、36、37、38、39および40、C. I. ベーシックバイオレット1、3、7、10、14、15、21、25、26、27および28などの塩基性染料等が挙げられる。

【0031】フルカラートナー用シアン着色顔料としては、C. I. ピグメントブルー2、3、15、16および17、C. I. バットブルー6、C. I. アシッドブルー45およびフクロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1〜5個置換した銅フクロシアニン顔料等が挙げられる。フルカラートナー用イエロ着色顔料としては、C. I. ピグメントイエロ1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、15、16、1

7、23、65、73、83、90、138、155、および180、および185、C. I. バットイエロ1、3および20等が挙げられる。

【0032】(離型剤) 離型剤としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラミリスレート、ペンタエリスリトールテトラステアレートのごとき多官能エステル化合物；低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィン類；天然由来のワックスであるパラフィンワックス類；フィッシャードロップシュワックスなどの合成ワックス；などを挙げることができる。なかでも示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が30〜200℃、好ましくは50〜180℃、60〜160℃の範囲にあるものが特に好ましい。吸熱ピーク温度は、ASTM D3418-82によって測定された値である。離型剤は、単量体100重量部に対して、通常、0.1〜30重量部、好ましくは0.5〜20重量部の割合で使用される。

【0033】(トナー粒径) 本発明のトナーの体積平均粒径が、通常、1〜10μm、好ましくは3〜8μmである。1μmより小さいと製造が困難であって、10μmより大きいと、解像度が低下する。また、粒径分布(体積平均粒径/個数平均粒径)は、通常、1.7以下、好ましくは1.5以下、更に好ましくは1.3以下である。1.7より大きいと転写性が低下する。

【0034】2-2. 重合法トナー

重合法トナーは、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法等種々の方法があるが、溶媒を使用しない、乳化剤を使用しない、トナー形状が球形である等の優れた製造方法である懸濁重合法が好ましい。懸濁重合法による重合トナーの製造方法は、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも重合性単量体、着色剤、帯電制御樹脂及び離型剤を含有する単量体組成物を懸濁重合する方法である。

【0035】重合トナーの製造は、具体的には以下の方法による。即ち、ビニル系単量体中に、着色剤、前記帯電制御樹脂、離型剤、その他の添加剤等のトナー用原材料をビーズミル等の混合分散機で均一に分散させた単量体組成物を調整し、その後、分散安定剤を含有する水系媒体中に分散させ、懸濁液を攪拌し、液滴粒子が均一になってから油溶性重合開始剤を添加、混合して、さらに高速回転せん断型攪拌機を用いて液滴をトナーの大きさまで小さくするように造粒しトナー用液滴粒子を得る。造粒の方法は、特に限定されないが、高速回転する回転子と、それを取り囲み且つ小孔または櫛歯を有する固定子との間隙に流通させる方法が好適である。造粒した後、5〜120℃の温度で、好ましくは35〜95℃の温度で懸濁重合する。これより低い温度では、触媒活性が高い重合開始剤を用いることになるので、重合反応の管理が困難になる。逆にこれより高い温度では、離型剤

がトナー表面にブリードしやすくなるので、保存性が悪くなる。

【0036】単量体組成物分散液の分散状態は、単量体組成物の液滴の体積平均粒径が、2～6 μm 、好ましくは、3～5 μm の状態である。液滴の粒径が大きすぎると、トナー粒子が大きくなり、画像の解像度が低下するようになる。液滴の体積平均粒径/数平均粒径は、1～3.0、好ましくは1～2.0である。該液滴の粒径分布が広いと、得られるトナーに転写不良が生じ、かぶり、印字濃度低下などの不具合が生じるようになる。液滴は、好適には、その体積平均粒径 $\pm 1 \mu\text{m}$ の範囲に30体積%以上、好ましくは50体積%以上存在する粒径分布のものである。

【0037】また、本発明においては、前記単量体組成物分散液を得た後、重合反応器に仕込み、重合することが好ましい。具体的には、分散液調製用の容器で単量体組成物を水性媒体に添加して単量体組成物分散液を調製し、当該単量体組成物を別の容器（重合反応用容器）に移し、該容器に仕込み、重合する。従来の懸濁重合法のごとく、分散液を重合反応器で得、そのまま重合反応をさせる方法では、反応器内にスケールが生じし、粗大粒子が多量に生成しやすくなる。

【0038】（トナー用重合性単量体）本発明に用いるトナー用重合性単量体として、モノビニル系単量体を挙げることができる。具体的にはスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアクリル酸またはメタクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物；等のモノビニル系単量体が挙げられる。これらのモノビニル系単量体は、単独で用いてもよいし、複数の単量体を組み合わせて用いてもよい。これらモノビニル系単量体のうち、スチレン系単量体またはアクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体が、好適に用いられる。

【0039】重合法によりトナーを得る場合、好適に用いられるトナー用重合性単量体は、ガラス転移温度が、通常70℃以下、好ましくは、70～60℃の重合体を

形成しうるものである。ガラス転移温度が70℃より高いと定着温度が高くなり、60℃より低いと、保存性が低下する。通常、トナー用単量体は1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、使用する単量体の種類と使用割合に応じて以下の式で算出される計算値（計算 T_g という）である。

$$1/T_g = W_1/T_1 + W_2/T_2 + W_3/T_3 + \dots$$

ただし、

T_g ：共重合体のガラス転移温度（絶対温度）

W_1 、 W_2 、 W_3 ……：共重合体組成物中における特定の単量体の重量分率

T_1 、 T_2 、 T_3 ……：その単量体からなるホモポリマーのガラス転移温度（絶対温度）

【0040】使用する単量体が1種類の場合には、当該単量体から形成されるホモポリマーの T_g を、本発明における重合体の T_g と定義する。例えば、ポリスチレンの T_g は、100℃であるから、スチレンを単独で使用する場合には、該単量体は、 T_g が100℃の重合体を形成するという。使用する単量体が2種類以上あって、生成する重合体がコポリマーの場合には、使用する単量体の種類と使用割合に応じてコポリマーの T_g を算出する。例えば、単量体として、スチレン80.5重量%とn-ブチルアクリレート19.5重量%を用いる場合には、この単量体比で生成するスチレン-n-ブチルアクリレート共重合体の T_g は55℃であるから、この単量体は、 T_g が55℃の重合体を形成するという。

【0041】（架橋性単量体）架橋性単量体を用いることはホットオフセット改善に有効である。架橋性単量体は、2以上の重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、およびこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N、N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物；などの高分子量の架橋剤；等を挙げることができる。これらの架橋性単量体は、それぞれ単独で、あるいは二種以上組み合わせて用いることができる。

【0042】このような架橋性単量体の使用量は、単量体100重量部に対して、通常0～5.0重量部、好ましくは0.1～3.0重量部、より好ましくは0.3～2.0重量部である。架橋性単量体の量が少な過ぎると十分なゲル量を得られず、逆に多すぎるとゲル含量が高くなり、定着が良好なトナー特性が得られなくなる。また一般に高分子量の架橋剤は、ゲル量の微調整が困難な傾向がある。

【0043】（分子量調整剤）分子量調整剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメル

カブタン、*n*-オクチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の割合で用いられる。

【0044】(マクロモノマー) また、本発明では、保存性、オフセット性と低温定着性とのバランスを良くするためにマクロモノマーを重合性単量体として用いることが好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端にビニル重合性官能基を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000～30,000のオリゴマーまたはポリマーである。数平均分子量が小さいものを用いると、重合体粒子の表面部分が柔らかくなり、保存性が低下するようになる。逆に数平均分子量が大きいものを用いると、マクロモノマーの溶解性が悪くなり、定着性が低下するようになる。

【0045】マクロモノマーは、前記重合性単量体(特にモノビニル系単量体)を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有するものが好適である。なお、マクロモノマーのT_gは、通常の示差熱計(DSC)で測定される値である。マクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独でまたは二種以上を重合して得られる重合体、ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマー、特開平3-203746号公報の第4頁～第7頁に開示されているものなどを挙げることができる。これらマクロモノマーのうち、高いガラス転移温度を有するもの、特にスチレン、メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを単独でまたはこれらを組み合わせて重合して得られる重合体が、本発明に好適である。

【0046】マクロモノマーを使用する場合、その量は、ビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.01～1重量部、好適には0.03～0.8重量部である。マクロモノマーの量が少ないと、保存性、オフセット性が向上しない。マクロモノマーの量が極端に多くなると定着性が低下するようになる。

【0047】(着色剤) 着色剤としては、前記粉砕法トナーの製造方法で述べたものと同じものを用いる。

【0048】(滑剤・分散助剤) 本発明においては、着色剤のトナー粒子中への均一分散等を目的として、オレイン酸、ステアリン酸等の脂肪酸あるいはNa、K、Ca、Mg、Zn等の金属からなる脂肪酸金属塩、シラン系またはチタン系カップリング剤等の分散助剤；などを使用してもよい。このような滑剤や分散剤は、着色剤の重量を基準として、通常、1/1000～1/1程度の割合で使用される。

【0049】(離型剤) 離型剤は、粉砕法トナーの製造方法で述べたものと同じ物を用いる。本発明で用いられる離型剤は、重合性単量体に混合して直ちに重合しても良いが、更にトナー製造に用いる1以上の単量体(例えばスチレン単量体など)の、全部または一部と混合して、ビーズミルなどで粉砕し、SALD-2000J(島津製作所社製)によって測定される体積平均粒径が、5 μ m以下、好ましくは3 μ m以下、更に好ましくは2 μ m以下0.02 μ m以上になるまで粉砕するとよい。粉砕に際して用いる単量体の量は、離型剤の5～15倍(重量基準)、好ましくは8～12倍である。

【0050】また、離型剤の粒径分布が狭いと重合性単量体組成物の液滴が安定し、更にトナーの保存性も向上する。液滴の安定は、SALD-2000J(島津製作所社製)によって測定される体積平均粒径D_vと個数平均粒径D_pとの比D_v/D_pで表わされる粒径分布が1.0～12、好ましくは1.0～10、より好ましくは1.0～8である。離型剤は、トナー製造に用いるコア用重合性単量体100部に対して0.3～30重量部添加するのが好ましく、特に0.5～20重量部が適当である。離型剤の量が少なすぎると十分な離型性は得られず、逆に多すぎると保存性、流動性、フィルミング等の問題が起こり、好ましくない。

【0051】(分散安定剤) 本発明に用いる分散安定剤は、難水溶性金属化合物のコロイドを含有するものが好適である。難水溶性金属化合物としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、などの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、などの炭酸塩；りん酸カルシウムなどのりん酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタンなどの金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄の金属水酸化物；等を挙げることができる。これらのうち、難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、画像の鮮明性向上するので好適である。

【0052】難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散剤は、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることが好ましい。本発明に用いる難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布D₅₀(個数粒径分布の50%累積値)が0.5 μ m以下で、D₉₀(個数粒径分布の90%累積値)が1 μ m以下であることが好ましい。分散剤は、前記の単量体組成物100重量部に対して、通常、0.1～20重量部の割合で使用される。この割合が0.1重量部より少ないと、充分な分散安定性を得ることが困難であり、重合時に凝集物が生成し易くなる。逆に、20重量部を越えると、水溶液粘

度が大きくなって、分散安定性が低くなる。

【0053】本発明においては、必要に応じて、水溶性高分子を含有する分散剤を用いることができる。水溶性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等を例示することができる。本発明においては、界面活性剤を使用する必要は無いが、帯電特性の環境依存性が大きく成らない範囲で懸濁重合を安定に行うために使用することができる。

【0054】(重合開始剤)ラジカル重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4'-アゾビス(4'-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス(2'-アミジノプロパン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス-2-メチル-N-1,1'-ビス(7-ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシアチルプロピオアミド、2,2'-アゾビス(2,4'-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物；イソブチルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド；等のジアシルパーオキシド系、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ2-エチルエチルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルエチルパーオキシ)ジカーボネート、ジメトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート；等のパーオキシジカーボネート類、(α , α -ビス-ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、tert-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ヘキシルパーオキシビバレート、tert-ブチルパーオキシビバレート、メチルエチルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-tert-ブチルパーオキシイソフタレート等の過酸化物類などを例示することができる。

【0055】また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレッドックス開始剤を挙げることができる。これらのうち、油性ラジカル開始剤、特に、10時間半減期の温度が40~80℃、好ましくは45~80℃で且つ分子量が300以下の有機過酸化物から選択される油性ラジカル開始剤、特にtert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートやtert-ブチルパーオキシネオデカノエートが印字時の臭気が少ないこと、臭気などの揮発

成分による環境破壊が少ないことから好適である。

【0056】トナー製造のための重合開始剤の使用量は、重合性単量体基準で通常、0.1~20重量部である。0.1重量%未満では、重合速度が遅く、20重量部超過では、分子量が低くなるので好ましくない。本発明のトナーの重合法による製法によって、トナー粒子の体積平均粒径が、通常、1~10 μ m、好ましくは3~8 μ mが得られる。また、体積平均粒径(dv)/個数平均粒径(dp)が、通常、1.7以下、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.3以下のものが得られる。

【0057】本発明の帯電制御樹脂は、カプセルトナーにも用いることができる。カプセルトナーは、通常、Tgが60℃以下、好ましくは40~60℃となる重合体組成となるように選択された重合性単量体用いて前記の方法によって製造されるトナー粒子をコア粒子として用いる。

【0058】(シェル用単量体)シェル用単量体は、コア粒子を構成する重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を得るものである。シェル用単量体の好ましい例として、スチレン、メチルメタクリレートなどの、ガラス転移温度が80℃を超える単独重合体を与える単量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0059】シェル用単量体からなる重合体のガラス転移温度が少なくともコア粒子製造に用いた重合性単量体から得られる重合体のガラス転移温度よりも高くなるように設定する必要があり、その差は、通常、10℃以上、好ましくは20℃以上、より好ましくは30℃以上である。シェル用単量体により得られる重合体のガラス転移温度は、重合法トナーの保存安定性を向上させるために、通常、50℃超過120℃以下、好ましくは60℃超過110℃以下、より好ましくは80℃超過105℃以下である。

【0060】シェル用単量体は、コア粒子の存在下に重合する際に、コア粒子の数平均粒子径よりも小さい液滴とすることが好ましい。シェル用単量体の液滴の粒径が大きくなると、シェルが均一に付着できないので、保存性が低下傾向になる。シェル用単量体を小さな液滴とするには、シェル用単量体と水系分散媒体との混合物を、例えば、超音波乳化機などを用いて、微分散処理を行う。得られた水分散液をコア粒子の存在する反応系へ添加することが好ましい。

【0061】シェル用単量体は、20℃の水に対する溶解度により特に限定されないが、20℃の水に対する溶解度が0.1重量%以上の、水に対する溶解度の高い単量体はコア粒子に速やかに移行しやすくなるので、保存性のよい重合体粒子を得やすい。一方、20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満の単量体を用いた場合では、コア粒子へ移行が遅くなるので、前述のごとく、単

量体を微小な液滴にして重合することが好ましい。また、20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満の単量体を用いた場合でも、20℃の水に対する溶解度が5重量%以上の有機溶媒を反応系に加えることによりシェル用単量体がコア粒子にすばやく移行するようになり、保存性のよい重合体粒子が得やすくなる。

【0062】20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満のシェル用単量体としては、スチレン、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチレン、プロピレンなどが挙げられる。20℃の水に対する溶解度が0.1重量%以上の単量体としては、メチルメタクリレート、メチルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；4-ビニルピリジン等の含窒素ビニル化合物；酢酸ビニル、アクロレインなどが挙げられる。

【0063】20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満のシェル用単量体を用いた場合に好適に使用される有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、ブチルアルコール等の低級アルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル；ジメチルホルムアミド等のアミドなどを挙げることができる。有機溶媒は、分散媒体(水と有機溶媒との合計量)に対するシェル用単量体の溶解度が0.1重量%以上となる量を添加する。具体的な有機溶媒の量は有機溶媒、シェル用単量体の種類及び量により異なるが、水系分散媒体100重量部に対して、通常、0.1~50重量部、好ましくは0.1~40重量部、より好ましくは0.1~30重量部である。有機溶媒とシェル用単量体とを反応系に添加する順序は特に限定されないが、コア粒子へのシェル用単量体の移行を促進し保存性のよい重合体粒子を得やすくするために、有機溶媒を先に添加し、その後シェル用単量体を添加するのが好ましい。

【0064】20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満の単量体と0.1重量%以上の単量体とを併用する場合には、先ず20℃の水に対する溶解度が0.1重量%以上の単量体を添加し重合し、次いで有機溶媒を添加し、20℃の水に対する溶解度が0.1重量%未満の単量体を添加し重合することが好ましい。この添加方法によれば、重合法トナーの定着度を調整するためにコア粒子の存在下に重合する単量体から得られる重合体のT_gや、単量体の添加量を適宜制御することができる。本発明においては、シェル用単量体に帯電制御樹脂を混合した後、反応系に添加して重合させることができる。

【0065】シェル用単量体をコア粒子の存在下に重合する具体的な方法としては、前記コア粒子を得るために

行った重合反応の反応系にシェル用単量体を添加して継続的に重合する方法、又は別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用単量体を添加して段階的に重合する方法などを挙げることができる。シェル用単量体は反応系中に一括して添加するか、またはアランジヤポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加することができる。

【0066】(シェル用ラジカル開始剤)本発明の重合法トナーにおいて、シェル用単量体を添加する際に、水溶性のラジカル開始剤を添加することがコア-シェル型重合体粒子を得やすくするために好ましい。シェル用単量体の添加の際に水溶性ラジカル開始剤を添加すると、シェル用単量体移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性ラジカル開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体(シェル)を形成しやすくなるからであると考えられる。

【0067】水溶性ラジカル開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2,2-アゾビス-2-メチル-N-1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド等のアゾ系開始剤；クメンパーオキシド等の油溶性開始剤とレドックス触媒の組合せ；などを挙げることができる。水溶性ラジカル開始剤の量は、シェル用重合性単量体基準で、通常、0.1~20重量%である。

【0068】本発明の重合法トナーにおいて、コア粒子用単量体(コア粒子を形成する重合体)とシェル用単量体との重量比率は、通常、80/20~99.9/0.1である。シェル用単量体の割合が過小であると、保存性改善効果が小さく、逆に、過大であると、定着温度が高くなる。本発明のコア-シェル構造の重合法トナーは、その重合体粒子の体積平均粒子径が、通常、1~10μm、好ましくは3~8μmで、粒径分布(体積平均粒子径/個数平均粒子径)が、通常、1.7以下、好ましくは1.5以下、更に好ましくは1.3以下の粒径分布がシャープな球形の微粒子である。

【0069】本発明のコア-シェル構造の重合法トナーにおいて、シェルは、その平均厚みが、0.001~1.0μm、好ましくは0.003~0.5μm更に好ましくは0.005~0.2μmであると考えられる。厚みが大きくなると定着性が低下し、小さくなると保存性が低下する。なお、重合法トナーのコア粒子径、及びシェルの厚みは、コア粒子の粒径及びシェルを形成する単量体の量から算定するが、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさ及びシェル厚みを直接測ることにより得ることもできる。なお、本発明においては電子顕微鏡によりコア粒子とシェルとが観察できる場合は、観察写真から測定された値を優先するものとする。

【0070】3. 現像剤

本発明した粉碎法または重合法トナーを現像剤として用いるために、トナーに必要な応じて外添剤を混合することができる。

【0071】(外添剤) 外添剤としては、無機粒子や有機樹脂粒子が挙げられる。無機粒子としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムなどが挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、コアがメタクリル酸エステル重合体で、シェルがスチレン重合体で形成されたコアシェル型粒子などが挙げられる。これらのうち、無機酸化物粒子、特に二酸化ケイ素粒子が好適である。また、これらの粒子表面を疎水化処理することができ、疎水化処理された二酸化ケイ素粒子が特に好適である。外添剤の量は、特に限定されないが、トナー粒子100重量部に対して、通常、0.1~6重量部である。

【0072】外添剤は2種以上を組み合わせて用いても良い。外添剤を組み合わせて用いる場合には、平均粒子径の異なる2種の無機酸化物粒子または有機樹脂粒子を組み合わせての方法が好適である。具体的には、平均粒子径5~20nm、好ましくは7~18nmの粒子(好適には無機酸化物粒子)と、平均粒子径20nm超過2μm以下、好ましくは30nm~1μmの粒子(好適には無機酸化物粒子)とを組み合わせて付着させることが好適である。なお、外添剤用の粒子の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡で該粒子を観察し、無作為に100個選別粒子径を測定した値の平均値である。

【0073】前記2種の外添剤(粒子)の量は、トナー粒子100重量部に対して、平均粒子径5~20nmの粒子が、通常、0.1~3重量部、好ましくは0.2~2重量部、平均粒子径20nm超過2μm以下の粒子が、通常、0.1~3重量部、好ましくは0.2~2重量部である。平均粒子径5~20nm粒子と平均粒子径20nm超過2μm以下粒子との重量比は、通常、1:5~5:1の範囲、好ましくは3:10~10:3の範囲である。外添剤の付着は、通常、外添剤とトナー粒子とをヘンシェルミキサーなどの混合機に入れて攪拌して行う。

【0074】

【実施例】以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部および%は、特に断りのない限り重量基準である。本実施例では、以下の方法で評価した。

【0075】トナー特性

(トナーの球形度) 重合トナーの電子顕微鏡写真を撮り、その長径 r_l と短径 r_s との比(r_l/r_s)を1サンプル100個算出し、その平均値を計算して、球形

度とした。

(トナー粒径) 重合体粒子の体積平均粒径(d_v)及び粒径分布即ち体積平均粒径と平均粒径(d_p)との比(d_v/d_p)はマルチサイザー(コールター社製)により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径:100μm、媒体:イソトンII、濃度10%、測定粒子個数:50000個の条件で行った。

【0076】(シェル厚み) シェルの厚みが厚ければマルチサイザーや電子顕微鏡で測定が可能であるがシェルの厚みが薄い今回の場合には以下の式を用いて算出した。

$$x = r(1 + s \cdot 100)^{1/3} - r \quad (1)$$

但し r : シェル用単量体を添加前のコア粒径(マルチサイザーの体積粒径: μm)の半径

x : シェル厚み(μm)

s : シェル用単量体の添加部数(コア単量体100重量部に対し)

ρ : シェル樹脂の密度(g/cm^3)=1.0

【0077】(流動性) 目開きが各々150μm、75μm及び45μmの3種の篩をこの順に上から重ね、一番上の篩上に測定する現像剤を4g精秤して乗せる。次いで、この重ねた3種の篩を、粉体測定機(細川ミクロン社製; 商品名「REOSTAT」)を用いて、振動強度4の条件で、15秒間振動した後、各篩上に残った現像剤の重量を測定する。各測定値を以下の式①、②及び③に入れて、流動性の値を算出する。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を求めた。

算出式:

$$(150\mu m \text{ 篩に残った現像剤重量}(g)) / 4g \times 100$$

$$(75\mu m \text{ 篩に残った現像剤重量}(g)) / 4g \times 100 \times 0.6$$

$$(45\mu m \text{ 篩に残った現像剤重量}(g)) / 4g \times 100 \times 0.2$$

$$\text{流動性}(\%) = 100 - (a + b + c)$$

【0078】(保存性) 現像剤を密閉可能な容器に入れて、密閉した後、該容器を55℃の温度に保持した恒温水槽の中に沈める。8時間経過後、恒温水槽から容器を取り出し、容器内の現像剤を42メッシュの篩上に移す。この際、容器内での現像剤の凝集構造を破壊しないように、容器内から現像剤を静かに取り出し、かつ、注意深く篩上に移す。この篩を、前記の粉体測定機を用いて、振動強度4.5の条件で、30秒間振動した後、篩上に残った現像剤の重量を測定し、凝集現像剤の重量とした。最初に容器に入れた現像剤の重量に対する凝集現像剤の重量の割合(重量%)を算出した。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を保存性の指標とした。

【0079】印字品質

(トナーの定着温度) 市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(8枚機)の定着ロール部の温度を変化できる

ように改造したプリンターを用いて、定着試験を行った。定着試験は、改造プリンターの定着ロールの温度を変化させて、それぞれの温度での現像剤の定着率を測定し、温度一定着率の関係を求めることにより行った。定着率は、改造プリンターで印刷した試験用紙における黒ベタ領域の、テープ剥離操作前後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度をID前、テープ剥離後の画像濃度をID後とすると、定着率は、次式から算出することができる。

$$\text{定着率 (\%)} = (\text{ID後} / \text{ID前}) \times 100$$

ここで、テープ剥離操作とは、試験用紙の測定部分に粘着テープ（住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ810-3-18）を貼り、一定圧力で押圧して付着させ、その後、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作である。また、画像濃度は、McBeth社製反射式画像濃度測定機を用いて測定した。この定着試験において、定着率80%の定着ロール温度を現像剤の定着温度と評価した。

【0080】（環境依存性）前述の改造プリンターを用いて、35℃×80RH%（H/H）環境および10℃×20RH%（L/L）の各環境下で初期から連続印字を行い、反射濃度計（マクベス製）で印字濃度が1.3以上で、かつ、白色度計（日本電色製）で測定した非画像部のカブリが10%以下の画質を維持できる連続印字枚数を調べ、以下の基準で現像剤による画質の環境依存性を評価した。

○：上記画質を維持できる連続印字枚数が10000枚以上、

△：上記画質を維持できる連続印字枚数が5000以上、10000未満、

×：上記画質を維持できる連続印字枚数が5000未満。

【0081】（耐久性）前述の改造プリンターで、23℃×50RH%室温環境下で、初期から連続印字を行い、反射濃度計（マクベス製）で測定した印字濃度が1.3以上で、かつ、白色度計（日本電色製）で測定した非画像部のカブリが10%以下の画質を維持できる連続印字枚数を調べ、以下の基準で現像剤による画質の耐久性を評価した。

○：上記画質を維持できる連続印字枚数が10000枚以上、

△：上記画質を維持できる連続印字枚数が5000以上、10000未満、

×：上記画質を維持できる連続印字枚数が5000未満。

【0082】実施例1

（帯電制御樹脂Aの合成）3リットルフラスコにトルエン900部、スチレン71部、ブチルアクリレート26部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸3部およびアゾビスジメチルバレロニトリル2部を仕

込み攪拌、90℃で8時間反応後減圧蒸留により溶剤を除去しMw=21,000、Tg=42℃の帯電制御樹脂Aを得た。

【0083】（トナーの製造）スチレン83部及びn-ブチルアクリレート17部からなる単量体と、イエロー顔料（クラリアント社製、商品名「toner yellow HG VP2155」）5部、前記帯電制御樹脂A 3部を、通常の攪拌装置で攪拌、混合した後、メディア型分散機により、均一分散した。これに、ペンタエリスリトールテトラミリスレート4部を添加、混合、溶解して、重合性単量体組成物を得た。他方、イオン交換水250部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）9.5部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）5.8部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。上記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、上記重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌し、そこに重合開始剤n-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートを6部添加した後、エバラムイラー（荏原製作所社製[MDN303V型]）を用いて15,000rpmの回転数で30分間高剪断攪拌して、単量体混合物の液滴を造粒した。この造粒した単量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した10Lの反応器に入れ、90℃で重合反応を開始させ、8時間重合を継続した後、反応を停止し、pH9.5の重合体粒子の水分散液を得た。上記により得た重合体粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により系のpHを約5.5にして酸洗浄（25℃、10分間）を行い、次いで、ろ過、脱水し、脱水後、洗浄水を振りかけて水洗浄を行った。その後、乾燥器（45℃）で二昼夜乾燥を行い、体積平均粒径（dv）が6.7μm、のトナー粒子を得た。

【0084】（現像剤の製造及び評価）上記により得られた重合体粒子100部に、疎水化処理した平均粒子径14nmのシリカ（デグサ社製、商品名「R202」）0.8部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合し、非磁性一成分現像剤（イエロートナー）を製造した。得られた現像剤を評価したところ、定着性、保存性、流動性に優れ、高温高湿下及び低温低湿下のいずれにおいても、色調が良く、画像濃度が高く、カブリのない極めて良好な画像が得られた（評価=○）。評価結果を表1に示す。

【0085】実施例2

実施例1において、スチレン量71部を78部、ブチルアクリレート26部を2-エチルヘキシルアクリレート19部に変更した以外は、実施例1と同様にして帯電制御樹脂Bを製造した。帯電制御樹脂Bを評価したところ、Mw=17,000、Tg=58℃であった。実施例1と同様にして重合トナーを得た。得られた現像剤を

評価したところ、定着性、保存性、流動性に優れ、高温高湿下及び低温低湿下のいずれにおいても、色調が良く、画像濃度が高く、カブリのない極めて良好な画像が得られた。(評価=○) 評価結果を表1に示す。

【0086】実施例3

スチレン78部及びn-ブチルアクリレート22部からなるコア用単量体(得られる共重合体の計算 $T_g=50^{\circ}\text{C}$)と、マゼンタ顔料(クラリアント社製、商品名「toner magenta E-02」)5部、前記帯電制御樹脂(A)3部、ポリメタクリル酸エステルマクロモノマー(東亜合成化学工業社製、商品名「AA-6」、 $T_g=94^{\circ}\text{C}$)0.8部、ペンタエリスリトール=テトラミステート10部とを通常の攪拌機で均一になるまで攪拌し、そこにn-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート4部を溶解させ、コア用重合性単量体組成物を得た。一方、イオン交換水250部に塩化マグネシウム(水溶性多価金属塩)9.8部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム(水酸化アルカリ金属)6.9部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド(難水溶性の金属水酸化コロイド)分散液を調製した。上記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、上記コア用単量体組成物を投入し、エバマイルダグ(荏原製作所社製[MDN303V型])を用いて15,000rpmの回転数で30分間高剪断攪拌、混合して、均一分散し、コア用単量体組成物の液滴を造粒した。

【0087】この造粒したコア用単量体組成物を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、 90°C で重合反応を開始させ、重合転化率95%に達したときに、後記シェル用単量体の水分散液及び10%過硫酸アンモニウム水溶液25部を添加し、5時間反応を継続した後、反応を停止し、コアシェル型重合体粒子の水分散液を得た。前記、シェル用単量体等組成物はメチルメタクリレート(計算 $T_g=105^{\circ}\text{C}$)5部と水100部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用単量体の水分散液を得た。

【0088】シェル用単量体を添加する直前にコア粒子を取り出して測定した体積平均粒径(d_v)は $5.7\mu\text{m}$ であり、体積平均粒径(d_v)/個数平均粒径(d_p)は1.32であった。またシェル用単量体とコア粒径から算定したシェル厚は $0.06\mu\text{m}$ で、 r_1/r_s は1.1であった。

【0089】上記により得たコアシェル型重合体粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により系のpHを6以下にして酸洗浄(25°C 、10分間)を行い、ろ過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を数回繰り返して、固形分をろ過分離した後、乾燥機にて 45°C で2昼夜乾燥を行い、重合体粒子を得た。

【0090】上記により得られたコアシェル型重合体粒子100部に、疎水化処理したコロイダルシリカ(デグサ社製、商品名「R202」)0.8部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合してカプセルトナーを調製した。上記により得られた重合法トナーを用いて定着度を測定したところ 120°C であった。また、このトナーの保存性は、3%と非常に良好であった。結果を表1に示した。その他の画像評価では、画像濃度が高く、カブリ、ムラの無い、解像度の極めて良好な画像が得られた(評価=○)。

【0091】実施例4

実施例3において、帯電制御樹脂Aを帯電制御樹脂B、3部に代え、マゼンタ顔料を、シアン顔料(住化カラー社製、商品名「GN-X」)5部に代えた他は実施例3と同様にしてシアントナーを得た。実施例1と同様にして現像剤を調製し、評価したところ、定着性、保存性に優れ、高温高湿下および低温低湿下のいずれにおいても、色調が良く、画像濃度が高く、カブリのない極めて良好な画像が得られた(評価=○)。評価結果を表1に示す。

【0092】比較例1

実施例1の帯電制御樹脂の合成において、スチレン71部を61部、2-エチルヘキシルアクリレート36部にして、その他は実施例1と同様にして合成し、 $T_g=27^{\circ}\text{C}$ 、 $M_w=20,000$ の帯電制御樹脂(C)を得た。その他は実施例3と同様にして現像剤を調製し、評価したところ、保存性、流動性の悪い、カブリが多く、耐久性評価では不十分な画像が得られた。評価結果を表1に示す。

【0093】比較例2

実施例2の帯電制御樹脂の合成において、スチレン78部を87部、2-エチルヘキシルアクリレート19部を10部使用した他は実施例1と同様にして合成し、 $T_g=76^{\circ}\text{C}$ 、 $M_w=21,000$ の帯電制御樹脂Dを得た。実施例4と同様にして現像剤を調製し、評価したところ、定着性が不十分であった。評価結果を表1に示す。

【0094】比較例3

実施例1の帯電制御樹脂の合成において、スチレンの量を75部に、ブチルアクリレートの量を0部に、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の量を25部にして、その他は実施例1と同様にして合成し、 $T_g=92^{\circ}\text{C}$ 、 $M_w=18,000$ の帯電制御剤Eを得た。その他は実施例3のうち、マゼンタ顔料をイエロー顔料(クラリアント社製、商品名「toner yellow HG VP2155」)に替えたこと以外は、実施例3と同様にして現像剤を調製し、評価したところ、定着性と高温高湿下の環境依存性が不十分であった。評価結果を表1に示す。

【0095】

【表1】

(表 1)

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
帯電制御樹脂	A	B	A	B	C	D	E
重量平均分子 量 ($\times 10^4$)	2.1	1.7	2.1	1.8	2.0	2.1	1.8
ガラス転移点 ($^{\circ}\text{C}$)	42	58	42	58	27	78	92
添加量 (部)	3	3	3	3	3	3	3
顔料	イエロー	イエロー	マゼンタ	シアン	マゼンタ	シアン	イエロー
添加量 (部)	5	5	5	5	5	5	5
トナー粒径 D_v (μm)	6.7	6.5	6.9	7.2	7.1	7.3	6.8
粒径分布 D_v/D_p	1.3	1.2	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
球形度	1.1	1.1	1.2	1.1	1.2	1.1	1.1
コア粒径 μm	—	—	6.8	7.1	7.0	7.2	6.9
シェル厚 μm	—	—	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
環境依存性 (H/H)	○	○	○	○	○	△	×
(L/L)	○	○	○	○	△	○	○
耐久性	○	○	○	○	×	△	○
保存性 (%)	4	2	3	2	32	2	2
流動性	65	68	68	64	42	88	70
定着温度 ($^{\circ}\text{C}$)	135	140	120	125	125	160	170

【0096】以上の結果から、のT_gを40℃以上60℃以下に規制することによって、定着性、保存性に優れ、画像品質の耐久性、解像性の優れた現像剤を与える静電荷像現像用トナーが得られることが判る。

【0097】

【発明の効果】本発明の静電荷像現像用トナーは、帯電安定性が優れる為、耐久性がよく、環境依存性が少なく、かつ、定着性、保存性に優れ、印字あるいは複写しても色むらがない現像剤を与えるので、印刷機や複写機に好適に使用できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA08 AA11 AA21
AB06 AB07 CA02 CA04 DA02
EA03 EA06

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350	1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440	1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450	1451	1452	1453	1454	1455	1456	1457	1458	1459	1460	1461	1462	1463	1464	1465	1466	1467	1468	1469	1470	1471	1472	1473	1474	1475	1476	1477	1478	1479	1480	1481	1482	1483	1484	1485	1486	1487	1488	1489	1490	1491	1492	1493	1494	1495	1
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	---